



EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE ET GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS MARINS DE SURFACE

SUIVI TRIENNAL 2021



« Chimie de l'environnement et
Modélisation hydrodynamique»

Rapport triennal
Campagne de
2021

Photos de couverture AEL : Benne Van-Veen utilisée pour le prélèvement des sédiments de surface.

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

Proposition technique et commerciale AEL 138-VI-17-P

Evolution géophysique et géochimique des sédiments marins de surface

Suivi triennal 2021

Nombre de pages : 47

	Ref AEL	Ref Client
Identification	138-VI-17-P	L06375/0001
Titre complet	Évolution géophysique et géochimique des sédiments marins de surface. Suivi triennal 2021.	
Auteurs		
Résumé	<p>Dans le but de se conformer au plan de suivi réglementaire du milieu marin, il a été mis en place un programme de suivi pour un certain nombre de paramètres qui caractérisent la qualité des sédiments de surface. Ce rapport présente les résultats des prélèvements effectués en 2021 lors de la 6^{eme} campagne dans la zone d'effluence du complexe minier et industriel de Prony Resources. Ce programme de surveillance triennale du milieu marin est réalisé sur un total de 14 stations dont la répartition a été révisée en 2009 puis en 2012. A ce jour, les stations sont réparties en Baie Kwé (St15, St16, St18 et St19), dans le Canal de la Havannah (St02, St03, St05, St07, St09, St14 et St21) et à proximité de l'Île Ouen (St13 et St14). Parmi ces stations, 6 sont considérées comme stations sentinelles (St03, St06, St15, St16, St18 et St19) pour les études spatiotemporelles.</p> <p>Il en résulte les principaux points suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> • le pourcentage de fraction pélétique dans les sédiments varie selon les conditions hydrodynamique et géomorphologique des stations et, que depuis l'état de référence, le taux en matière fine (fraction pélétique) a augmenté aux stations St16. • les concentrations totales en Co, Cr, Fe, Mn et Ni (métaux latéritiques), bien plus importantes que pour le Cu et Zn (retrouvées à l'état de traces), se répartissent selon un gradient « côte-large » ce qui est relié à la localisation des stations et aux conditions hydrodynamiques qu'elles subissent. Aux stations sentinelles (potentiellement sous influence du complexe minier), aucune hausse remarquable des quantités totales n'est observée ; les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni demeurent, soit stables, soit en baisse par rapport à celles mesurées en 2006/2009. • les analyses d'extraction séquentielle montrent que Co, Cr, Fe Mn et Ni sont majoritairement liés aux phases résiduelles (matrice latéritique), voire réductibles (oxy-hydroxydes), traduisent la faible disponibilité de ces éléments pour les organismes vivants. Une excellente relation de décroissance des concentrations en fonction de la distance aux termes sources terrigènes identifiés (Creek de la Rade Nord dans la Baie du Prony, la Kwé dans le Canal de la Havannah et la Iré à l'Île Ouen) est également mise en évidence ; ce gradient de concentration étant peu visible pour les formes oxydables et acido-solubles, suggérant ainsi que les apports de ces formes géochimiques ne seraient pas générés par un seul et même terme source direct. En termes d'évolutions temporelles, en 2012, les concentrations en hausses notables sont constatées à la St06 et St15 pour les formes réductibles. Elles restent, toutefois, inférieure à celles recueillies en 2015. D'autres évolutions à la hausse notables concernent le Cr de la phase oxydable (matière organique ; St15 et St16) et le Co des phases acido-solubles (carbonates ; St18) et réductibles (oxy-hydroxydes ; St18). 	

APPROBATION

FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteurs			03/01/2022
Vérificateur 1			13/01/2022
Vérificateur 2			28/02/2022
Approbateur			14/03/2022

EVOLUTION

VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE
V1.0	Rapport Final	14/03/2022

COPIE - DIFFUSION

NOM	ORGANISME
	Prony Resources, Département Environnement

Ce rapport est cité comme suit : Kumar-Roiné S., Moreton B., Fernandez JM. 2022. Evolution géophysique et géochimique des sédiments marins de surface. Suivi triennal 2021. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P/L06375/000, 47p.

TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION.....	7
A.	CONTEXTE.....	7
B.	OBJECTIFS.....	7
II.	METHODOLOGIE	8
A.	SITE D'ETUDE.....	8
B.	ECHANTILLONNAGE.....	9
C.	PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES	10
D.	TRAITEMENTS STATISTIQUES	10
III.	RESULTATS	11
A.	CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES SEDIMENTS DE SURFACE	11
B.	COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE	15
IV.	CONCLUSION.....	37

I. INTRODUCTION

A. CONTEXTE

Le programme de travail ici présenté a été défini en accord avec les arrêtés ICPE 2008 relatifs à l'autorisation d'exploitation des installations industrielles et portuaires.

Cette étude fait suite, d'une part, à la définition de « l'Etat de référence » de la qualité géochimique des sédiments de surface déterminée, en 2006, sur 18 stations réparties dans l'aire du lagon sud de Nouvelle-Calédonie ([Fernandez et al., 2006](#)) et, d'autre part, **elle assure la continuité du suivi environnemental depuis 2009** qui après une redéfinition du cahier des charges, a été réalisé sur 13 stations ([Fernandez et al., 2010](#)). En 2012, à la demande de Vale-NC, 1 station supplémentaire a été ajoutée à ce réseau de suivi ([Fernandez et al., 2013](#)). Depuis, sans modification ni interruption, ces 14 stations sont suivies à la fréquence triennale.

Si les effets mécaniques de l'hyper-sédimentation sont mesurables à très court terme, les modifications de leur composition géochimique, notamment en éléments métalliques peuvent avoir des conséquences à moyen, voire long termes, sur la contamination des écosystèmes benthiques. Au-delà des déséquilibres écologiques que ces apports peuvent induire, la contamination d'organismes marins dont certains sont consommés par l'homme est à considérer : le suivi géochimique des sédiments est donc, à ce titre, un outil de surveillance précoce des contaminations potentielles.

Dans le contexte de la mise en exploitation de l'usine de Prony Resources (ex Vale-NC), l'étude consiste à caractériser la composition minéralogique et granulométrique des sédiments de surface ainsi que les concentrations en métaux reparties dans différentes phases géochimiques constitutives, afin d'estimer leur degré de disponibilité pour les organismes marins benthiques.

B. OBJECTIFS

Ce programme de surveillance triennale du milieu marin est réalisé sur un total révisé de 14 stations, parmi lesquelles 6 sont réparties dans trois zones de potentielles influences directes ; elles constituent un réseau de **stations sentinelles à suivre en priorité**. On dénombre ainsi, les stations sous influence :

- de l'usine de valorisation du mineraï et de son port de commerce, situées dans la Baie du Prony (St15, St16, St18 et St19) ;
- de la mine localisée dans le bassin versant de la Kwé (St06) ;
- du rejet d'effluent par le diffuseur situé dans le Canal de la Havannah (St09).

Ce document regroupe les résultats de la **campagne de 2021** ; cette 6^{eme} étude du suivi géochimique permet ainsi d'affiner le bilan des dépôts sédimentaires.

II. METHODOLOGIE

La méthodologie détaillée des différentes étapes du prélèvement, traitement à l'analyse est décrite dans l'Annexe 1.

A. SITE D'ETUDE

Les opérations d'échantillonnage concernant les 14 stations sont détaillées comme suit (Tableau 1 et Figure 1) :

- 4 dans la Baie du Prony ;
- 8 dans le système du Canal de la Havannah ;
- 2 dans le système de l'Île Ouen et Canal Woodin.

Note : À la suite de la redéfinition du réseau du suivi sédimentologique (et de la colonne d'eau), le nombre et les positions géographiques de certaines stations ont été modifiés en 2009 par rapport à 2006 (état de référence). Ainsi, 13 stations ont été retenues sur les 18 initiales et les stations St03, St05, St07 et St14 ont été déplacées, respectivement à l'intérieur de la Baie de Port Boisé, à la limite ouest de la réserve Merlet, au nord-est du récif Ioro et pour la dernière, à l'intérieur de la baie de Port Goro. Exception faite de la station St05 dont la nouvelle localisation a été définie pour sortir du périmètre de la réserve Merlet, les autres sites ont été choisis pour leur propension à piéger les particules fines, chimiquement plus réactives, et pouvant donc traduire un impact des activités minières. En 2009, puis en 2012, les stations St19 et St21, respectivement, ont été rajoutées suite à la demande de Vale-NC, ce qui porte le nombre de stations à 14.

Tableau 1 : Liste et position des stations de prélèvement du suivi de la qualité géochimique des sédiments de surface dans la zone d'influence de l'usine de Prony Resources.

Zone	Station	Longitude	Latitude	Profondeur (m)
Baie de Prony	St15	166° 52,590	22° 20,037	25
	St16	166° 53,365	22° 21,210	44
	St18	166° 51,061	22° 21,668	26
	St19	166° 53,340	22° 23,170	38
Île Ouen	St20	166° 48,150	22° 24,180	25
	St13	166° 51,354	22° 24,914	35
Canal de la Havannah	St02	167° 00,506	22° 23,599	33
	St03	166° 58,010	22° 21,190	29
	St05	167° 03,100	22° 22,050	34
	St06	166° 59,112	22° 20,830	20
	St07	166° 57,910	22° 22,820	41
	St09	166° 59,754	22° 22,540	47
	St14	167° 01,160	22° 19,350	37
	St21	166° 55,501	22° 26,728	36



Figure 1 : Localisation géographique des stations de prélèvement du suivi de la qualité géochimique des sédiments de surface dans la zone d'influence de l'usine de Prony Resources (le trait rouge représente l'emplacement du diffuseur).

B. ECHANTILLONNAGE

Les opérations de terrain ont été réalisées à bord du Mia (Casy Express) au cours de 2 sorties ; 06 mai 2021 et 07 mai 2021. Les prélèvements ont été réalisés avec une benne de type Van-Veen en acier inoxydable (nuance 316 L) ; seule la couche centimétrique de surface a été échantillonnée.

Les sédiments ainsi prélevés ont été conditionnés dans des sachets en vinyle à usage unique (Whirl-Pack), référencés et conservés à 4°C jusqu'à la phase de traitement.

Note : des sédiments meubles ont pu être collectés à 11 stations sur les 14 programmées ; les stations St05 et St09 étant localisées sur des fonds durs, seuls des cailloutis et du corail ont pu être récupérés. À cela s'ajoute, pour cette campagne, la station St02. Ces échantillons n'ont donc pas été analysés.

C. PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES

Tous les échantillons de sédiment ont été tamisés par voie humide afin de récupérer les fractions pélitiques (particules de $\varnothing < 41 \mu\text{m}$). La fraction pélitique est considérée de longue date comme la fraction la plus réactive en matière d'échanges géochimiques avec les métaux (Mayer et Fink, 1979 ; Ackermann, 1980 ; Deely et Fergusson, 1994).

Après tamisage, les fractions pélitiques ont été traitées pour les analyses suivantes :

- Les populations de grains et la minéralogie des particules ;
- Les concentrations en métaux associés aux différentes phases géochimiques composant les sédiments ;
- Les concentrations totales des métaux.

D. TRAITEMENTS STATISTIQUES

L'usage des LQ permet de s'assurer du niveau de sensibilité des analyses mais a pour conséquence d'éliminer des données lors des traitements statistiques lorsque les métaux sont en très faibles concentrations. Avec des jeux de données peu denses, les concentrations moyennes sont alors artificiellement majorées. Dans cette étude, afin de se rapprocher de la réalité, les valeurs en dessous de la LQ sont donc majorées au seuil de limites respectives pour chaque élément.

III.RESULTATS

Note : Pour les stations St02, St05 et St09, aucune analyse n'a pu être conduite par manque de matière meuble récoltée. Pour la station St18, la quantité de matière fine était trop faible et n'a donc pas permis de réaliser la détermination minéralogique.

Rappel : Depuis 2009, la station St03 est localisée dans une zone de moindre énergie hydrodynamique qui favorise la sédimentation des particules fines. Cette station initialement placée en bordure externe du platier de Port Boisé a été déplacée à l'intérieur de la baie ; ce changement de position induit donc un biais lors des comparaisons des données obtenues en 2006.

A. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES SEDIMENTS DE SURFACE

Les résultats concernant la granulométrie des populations de grains et la composition minéralogique sont regroupés dans **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

1. Détermination du pourcentage de fraction pélitique

Dans les sédiments de surface prélevés en **Baie du Prony**, la fraction fine ($\phi < 41 \mu\text{m}$) est dominante, notamment à la station St16. Cette prédominance des fractions pélitiques persiste jusqu'à la station St19, située sur l'extrémité sud de la baie ; établissant ainsi un gradient « côte-large » décroissant bien que celui-ci soit faiblement marqué. Seule la station St18, ne contenant que peu de fraction pélitique, fait figure d'exception (Tableau 2). Globalement, les pourcentages élevés s'expliquent par la localisation des stations St15, St16 et St19 dans des zones hydrodynamiquement calmes (*Derex et al., 2008 ; Douillet et Fernandez, 2009*) où l'alimentation en particules fines s'effectue directement par différents creeks. *A contrario*, la station St18 est plus éloignée de la côte et fortement exposée aux régimes des Alizés ; la sédimentation des particules fines est y peu propice.

Entre les différentes campagnes, on note que les sédiments prélevés aux stations St15, St16 et St19 ont toujours été majoritairement composés de fractions fines. Demeurant proches voire inférieures du pourcentage initial pour la St19, celui de la St16 montrent une hausse depuis la campagne de 2018. *A contrario*, en St15, la tendance s'inverse ; les taux des pélites qui ont été en hausse entre 2009 et 2018, sont revenus au taux de l'état initial de 2006 (Tableau 2).

Pour les stations localisées dans le **Canal de la Havannah**, la répartition des pélites est très variable comme cela a déjà été observé lors des précédentes campagnes. La hausse des quantités de pélites constatée à partir de 2009 pour les stations St03, St07 et St14 ne résulte que du repositionnement délibéré de ces stations vers des aires plus abritées. *A contrario*, pour la station St06, la baisse constatée de 2006 à 2012, ainsi que de 2015 à 2021 pourrait être expliquée par des changements au niveau des conditions hydro-sédimentaires et/ou hydro-climatiques permettant, localement et de manière temporaire, la formation de lentilles de dépôts pélitiques.

En dépit de ces différences, les stations peuvent être regroupées en trois groupes selon le pourcentage de fraction pélitique (Tableau 2) :

1. **[Pélites] < 20%**. Il s'agit des stations St02, St05, St09 et St21 soumises aux courants marins forts en raison de leur emplacement le long de l'axe du Canal ;
2. **20% < [Pélites] < 40%**. Ce groupe concerne seulement St06 et St14, stations proches des côtes, et situées dans des zones de courants modérés et qui sont alimentées par des creeks ; et
3. **[Pélites] > 40%**. Il s'agit des stations St03 voire St07 où les courants marins sont généralement faibles en raison de leur localisation abritée, à proximité des côtes ou récifs.

Les stations St13 et St20 au niveau de l'**Île Ouen** ont présenté des pourcentages de pélites conséquents et relativement peu variables entre les différentes campagnes depuis 2006/2009 (Tableau 2).

Tableau 2 : Compilation des pourcentages de fraction fine ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$) obtenus (moyennes et écart-types) lors des différentes campagnes du suivi de sédiments de surface.

Zone	Station	% $\varnothing < 41 \mu\text{m}$					
		2006	2009	2012	2015	2018	2021
Baie du Prony	St15	72,3	98,0	83,4	82,3	89,3	68,3
	St16	56,2	97,8	78,5	80,2	96,3	91,9
	St18	9,0	ND	2,6	0,3	7,8	7,2
	St19	-	79,3	50,1	76,0	78,6	66,6
Moyenne		45,8	91,7	53,7	59,7	68,0	58,5
Ecart-type		32,9	10,7	37,1	39,7	40,8	36,1
CV (%)		72	12	69	66	60	62
Canal de la Havannah	St02	1,2	9,8	0,2	0,7	15,4	ND
	St03	0,6	70,6	34,6	59,7	54,6	40,3
	St05	5,7	ND	ND	ND	ND	ND
	St06	48,6	39,0	16,9	52,5	37,7	19,2
	St07	26,5	65,3	38,0	26,8	57,6	40,1
	St09	2,7	13,6	ND	0,1	ND	ND
	St14	0,1	27,0	23,0	24,5	22,6	26,5
Île Ouen	St21	ND	-	5,9	19,7	4,5	10,8
	Moyenne	12,2	37,5	19,8	26,3	32,1	27,4
	Ecart-type	18,5	25,8	15,1	23,1	21,5	13,0
	CV (%)	152	69	77	88	67	47
Île Ouen	St13	47,9	58,1	36,3	41,7	49,5	36,6
	St20	-	41,3	30,5	43,0	46,5	38,0
	Moyenne	47,9	49,7	33,4	42,3	48,0	37,3
Ecart-type		-	11,9	4,1	0,9	2,1	1,0
CV (%)		-	24	12	2	4	3

ND = valeur non déterminée ; - = Station inexiste

2. Granulométrie des particules

De manière générale, les sédiments de texture grossière prédominante (mode de $\varnothing > 20 \mu\text{m}$) ont été prélevés dans des aires d'hydrodynamisme modéré à élevé et le plus souvent exposées aux Alizés, à savoir (Figure 2) :

1. A toutes les stations **du Canal de la Havannah** ;
2. Les stations St18 et St19 **dans la Baie du Prony** ;
3. La station St13 à **proximité de l'Ile Ouen**.

Inversement, les sédiments les plus fins (mode de $\varnothing < 20 \mu\text{m}$) ont été prélevés aux stations St15, St16 et St20, situées à l'intérieur des baies de Prony et Iré, à l'abri des forts courants du Canal de la Havannah et des régimes d'Alizés (Figure 2).

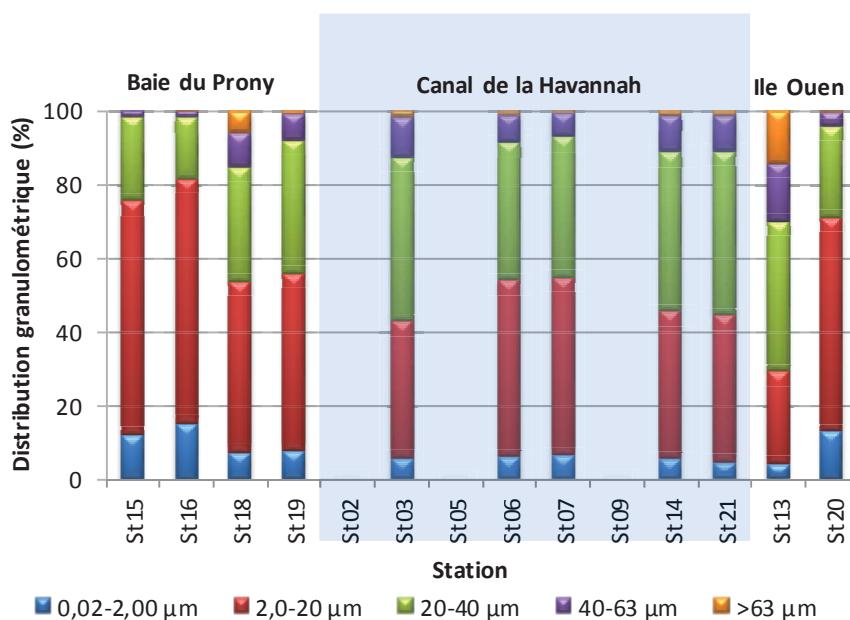


Figure 2 : Distribution granulométrique de la fraction pélitique des sédiments de surface

3. Minéralogie des particules

Présentant une assez grande diversité liée à la localisation des stations, l'Aragonite, la Calcite, la Calcite magnésienne et la Goethite ont néanmoins toujours été détectées sur l'ensemble des stations (Tableau 3).

Plus en détail, dans le **Canal de la Havannah**, les sédiments prélevés se caractérisent par des spectres de diffraction homogènes que seules des proportions en minéraux terrigènes, dont notamment la Goethite, minéral caractéristique de l'altération des latérites, distingue. Les minéraux d'origine marine (l'Aragonite, Calcite, Calcite magnésienne) sont quasi-omniprésents aux stations St07 et St21 et même à St03, St06 et St14 en dépit de la présence plus conséquente de la Goethite du fait de leur proximité à la côte (Tableau 3). Ces observations confirment d'une part, la dominance des apports marins dans les sédiments liés à l'hydrodynamisme du Canal de la Havannah et d'autre part, elles mettent en évidence un gradient « côte-large » décroissant pour minéraux terrigènes.

Tableau 3 : Composition minéralogique de la fraction fine ($\phi < 41 \mu\text{m}$) des sédiments de surface.

Zone	Station	Composition minéralogique (%)				
		Aragonite	Calcite-Ca	Calcite-Mg	Goethite	Autres*
Baie du Prony	St15	5,0	2,0	4,0	63,0	26,0
	St16	22,0	11,0	30,0	12,5	24,5
	St18	NT	NT	NT	NT	NT
	St19	31,0	11,0	36,5	7,0	14,5
Moyenne		19,3	8,0	23,5	27,5	21,7
Ecart-type		13,2	5,2	17,2	30,9	6,3
CV (%)		68	65	73	112	29
Canal de la Havannah	St02	ND	ND	ND	ND	ND
	St03	40,0	6,5	40,0	9,0	4,5
	St05	ND	ND	ND	ND	ND
	St06	28,0	4,5	37,0	26,5	4,0
	St07	37,0	11,5	43,0	2,0	6,5
	St09	ND	ND	ND	ND	ND
	St14	40,5	6,5	43,0	6,0	4,0
	St21	44,0	10,0	43,0	2,0	1,0
Moyenne		37,9	7,8	41,2	9,1	4,0
Ecart-type		6,1	2,9	2,7	10,2	2,0
CV (%)		16	37	7	112	49
Île Ouen	St13	11,0	20,0	28,0	13,0	28,0
	St20	30,0	10,0	27,0	19,5	13,5
	Moyenne		20,5	15,0	27,5	16,3
Ecart-type		13,4	7,1	0,7	4,6	10,3
CV (%)		66	47	3	28	49

* : Serpentine, Dolomioite, Hématite, Halite, Quartz, Dolomite, Kaolinite, etc ; ND : valeur non déterminée

Du fait de différentes influences environnementales (naturelles et anthropiques liées à l'exploitation minière) qu'elles subissent, les compositions minéralogiques sont bien plus contrastées dans la **Baie du Prony** ainsi qu'au niveau de l'**Île Ouen** (Tableau 3). Ainsi, aux stations St16 et St19, les sédiments sont principalement carbonatés avec la Calcite magnésienne en majorité suivie de la Calcite et l'Aragonite. Toutefois, plus près de la côte, les sédiments de la station St16 permettent de mesurer des quantités notables de Goethite. De la même manière, les stations St15 et St20, situées en fond de baie, présentent des similarités dans la diversité des minéraux d'origine terrigène décelés. Étonnement, ces derniers sont également mesurés en quantité importante à la station St13.

Ainsi, les stations St13, St16 et St20 sont influencées simultanément par les apports marins et terrestres. Cette double influence se traduit à la fois, par la présence de Calcite, Calcite magnésienne et Aragonite, pour l'origine marine, et de Goethite, Serpentine et Hématite entre autres pour l'origine terrigène. La part des minéraux terrigènes devient encore plus conséquente à la station St15 sous influence directe du Creek de la Rade Nord ; elle se distingue très nettement par une composition majoritaire en Goethite avec une forte contribution

d'autres minéraux terrigènes tels que la Serpentine et la Gibbsite. Tous ces minéraux résultent de l'altération, soit des latérites, soit de la roche mère ultrabasique, ou bien de la périclomite.

B. COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE

Rappel : *Le manque de matière fine n'a pas permis l'analyse élémentaire de la phase résiduelle pour les stations St02, St05 et St09 ; ces stations ne sont donc pas considérées lors des interprétations suivantes.*

Note : *pour Cu et Zn, les concentrations obtenues sont très faibles et sont même parfois sous les limites de quantification respectives. Ainsi, l'étude de ces éléments est présentée à titre indicatif, ils ne seront pas interprétés.*

MÉTAUX TOTAUX

Rappel : *La concentration en éléments totaux, contenue dans les sédiments prélevés aux différentes stations, résulte de la somme des concentrations des 4 phases géochimiques analysées par extractions séquentielles sélectives menées sur la fraction pélitique des sédiments.*

Les résultats relatifs aux concentrations totales en métaux et en Ca entrant dans la composition de la fraction pélitique des sédiments de surface sont regroupés dans le Tableau 4 et le Tableau 5. Comme pour l'analyse minéralogique, une importante variabilité spatiale est observée, notamment dans la concentration des métaux du cortège latéritique ce qui est à mettre en lien avec la localisation de chaque station et avec l'expression de l'influence de différents termes sources, conjuguée aux conditions hydrodynamiques et aux phénomènes de dilution des apports.

Corroboration des observations des analyses minéralogiques, les concentrations les plus fortes en Co, Cr, Fe, Mn et Ni et la plus faible en Ca ont été mesurées dans la **Baie du Prony**, et plus précisément à la station St15. Bien que d'un niveau inférieur, de fortes concentrations en métaux sont également relevées à la station St20 de l'**île Ouen**, suivies par celles obtenues à St16 (Port de commerce, Baie du Prony) ; inversement, les concentrations en Ca y sont en nette augmentation (Tableau 5). Ces deux gradients inverses, fortement exprimés en relation avec la distance à la côte, constituent donc les signatures des deux pôles d'influence ; terrigène, avec une décroissance représentée par les métaux, *versus* marine, avec une augmentation représentée par le Ca. En effet, par sa situation en fond de baie, la station St15 voire St20 est davantage soumise aux apports terrigènes directement véhiculés par les creeks.

Parmi les stations du **Canal de la Havannah**, les plus fortes concentrations en métaux ont été relevées à la station St06 de la Baie Kwé ; elles sont du même ordre de grandeur que celles relevées à la station St16 (Baie du Prony). En ce qui concerne les stations St03 et St14 du Canal, des niveaux de concentrations intermédiaires y sont mesurés. Comparativement, aux stations St07, St21 et à la St13 de l'**île Ouen**, sont relevées des concentrations métalliques parmi les plus faibles. Pour le Ca, la tendance inverse est globalement observée (Tableau 5). En conséquence, comme dans la Baie du Prony, dans ces deux systèmes, 2 gradients inverses « côte-large » sont observés.

L'étude de la matrice de corrélation inter-éléments montre la similarité d'évolution des concentrations massiques pour Co, Cr, Fe, Ni et Ni ($R^2 > 0,980$) et aussi une corrélation significative mais négative entre le Ca et

les 5 métaux ($R^2 < -0,956$) (Tableau 6) ce qui permet de conforter l'hypothèse de l'origine latéritique de ces 5 métaux et de l'existence des deux pôles d'influences (marine vs terrigène) dans la zone d'étude.

Tableau 4 : Concentrations totales en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) obtenues dans les fractions fines des sédiments de surface.

Elément	Phase totale (mg/kg ps)							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	103 770	11,6	304	10,8	9 326	65,7	124	205
Max	395 057	319	8 590	10,8	306 499	2 545	3 858	366
Moyenne	316 664	72,8	2 219	10,8	75 377	549	1 010	223
Ecart-type	85 159	86,8	2 337	0,1	83 146	693	1 040	48
CV (%)	27	119	105	<1	110	126	103	21

Tableau 5 : Concentrations en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni mesurées dans les fractions fines des sédiments de surface.

Zone	Station	Concentrations en éléments totaux (mg/kg ps)							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Baie du Prony	ST15	103 770	319	8 590	10,8	306 499	2 545	3 858	216
	ST16	255 438	81,5	2 366	10,8	89 498	683	1 104	207
	ST18	310 401	38,8	1 309	10,8	49 592	320	633	207
	ST19	340 681	52,3	1 748	10,8	59 273	396	786	205
<i>Moyenne</i>		252 572	123	3 503	10,8	126 216	986	1 595	209
<i>Ecart-type</i>		105 289	132	3 418	0,1	121 385	1 051	1 521	5
<i>CV (%)</i>		42	107	98	<1	96	107	95	2
Canal de la Havannah	ST02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST03	344 788	40,3	1 144	10,8	41 267	288	485	205
	ST05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST06	304 713	77,9	2 662	10,8	98 098	544	1 446	208
	ST07	384 984	18,1	726	10,8	22 290	150	314	206
	ST09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST14	389 307	35,3	1 028	10,8	26 882	250	631	366
Ile Ouen	ST21	395 057	11,6	304	10,8	9 326	66	124	205
	<i>Moyenne</i>	363 770	37	1 173	10,8	39 573	259	600	238
	<i>Ecart-type</i>	38 500	26	894	0,1	34 651	181	510	71
	<i>CV (%)</i>	11	71	76	<1	88	70	85	30
Ile Ouen	ST13	379 958	20,2	797	10,8	23 951	152	327	206
	ST20	274 207	106	3 729	10,8	102 468	641	1 398	219
<i>Moyenne</i>		327 083	63	2 263	10,8	63 210	396	863	212
<i>Ecart-type</i>		74 777	60	2 073	0,1	55 520	346	757	9
<i>CV (%)</i>		23	96	92	<1	88	87	88	4

ND : valeur non déterminée.

Tableau 6 : Matrice de corrélation inter-éléments des concentrations de métaux et du calcium totaux mesurées dans les fractions fines des sédiments de surface (n = 11).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	1	-0,958	-0,962	-0,969	-0,956	-0,963
Co		1	0,992	0,994	0,996	0,989
Cr			1	0,994	0,980	0,994
Fe				1	0,991	0,998
Mn					1	0,982
Ni						1

COMPARAISON DES CONCENTRATION EN METAUX TOTAUX AVEC LES VALEURS GUIDES

Note : les concentrations en métaux totaux obtenues sont comparées aux valeurs guides émises par le Guide CNRT-2011 (Beliaff et al., 2011 ; Tableau 7). Pour ce faire, sur la base des travaux de synthèse entrepris par Fernandez et Drouzy, 2021, les stations sont individualisées en deux pôles d'influences terrigène (St06, St15, St16, St19 et St20) et marine (St02, St03, St07, St13, St14 et St18).

Parmi les éléments pour lesquels des valeurs guides existent, seule la concentration moyenne obtenue pour le Mn en 2021 dans les domaines d'influence marine dépasse les valeurs du guide CNRT-2011. Pour les autres éléments, bien que les concentrations puissent paraître très notables, elles demeurent dans la gamme des teneurs naturelles des sédiments mesurées en Nouvelle-Calédonie, compte tenu du contexte géologique (Tableau 7).

Tableau 7 : Concentrations moyennes de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn total obtenues dans les sédiments des domaines d'influence marine et terrigène comparées aux valeurs guides en Nouvelle-Calédonie

Elément	Influence marine		Influence terrigène	
	Guide CNRT	Campagne 2021	Guide CNRT	Campagne 2021
Co	73 ± 9	45 ± 30	176 ± 8	127 ± 109
Cr	2 608 ± 1 014	1 497 ± 1 041	7 820 ± 3 520	3 819 ± 2 762
Cu	-	11 ± 0	-	11 ± 0
Fe	86 280 ± 37 080	46 532 ± 28 319	193 900 ± 74 900	13 1167 ± 99 453
Mn	66 ± 6	314 ± 169	1 668 ± 83	962 ± 892
Ni	1 080 ± 50	653 ± 370	2 300 ± 535	1 718 ± 1 225
Zn	-	231 ± 60	-	211 ± 6

- : sans objet.

EVOLUTIONS SPATIOTEMPORELLES DES METAUX TOTAUX

Etant donné que Ca est un marqueur de l'influence marine et que Fe est un marqueur d'origine latéritique, le calcul des ratios Ca/Fe renseigne sur l'importance des deux influences respectives. Ainsi de 2012 à 2021, on constate que ceux-ci demeurent constants sur toutes les stations sauf aux stations St03 et St07 où l'influence marine a été en augmentation régulière de 2012 à 2018 et de 2015 à 2021, respectivement (St18 et St21 présentant une valeur aberrante) (Tableau 8). L'explication pourrait résider dans l'hétérogénéité spatiale de la

couverture sédimentaire comme déjà remarqué avec les résultats de la fraction pélitique, liée à une hydrodynamique toujours active.

Tableau 8 : Évolution des ratios Ca/Fe mesurés dans les fractions pélitiques lors des différentes campagnes du suivi géochimique des sédiments de surface.

Zone	Station	ratio Ca/Fe			
		2012	2015	2018	2021
Baie du Prony	St15	0,208	0,113	0,167	0,339
	St16	2,45	1,38	1,85	2,85
	St18	6,13	0,925 (!)	6,65	6,26
	St19	4,93	3,62	3,81	5,75
<i>Moyenne</i>		3,43	1,70	3,12	3,80
<i>Ecart-type</i>		2,64	1,78	2,78	2,75
<i>CV (%)</i>		77	104	89	72
Canal de la Havannah	St02	27,1	21,2	ND	ND
	St03	2,77	4,93	9,55	8,35
	St05	ND	ND	ND	ND
	St06	2,94	1,64	2,68	3,11
	St07	11,6	11,7	13,9	17,3
	St09	ND	ND	ND	ND
	St14	12,6	12,1	12,2	14,5
	St21	370 (!)	18,8	ND	42,4
<i>Moyenne</i>		11,4	11,7	9,59	17,1
<i>Ecart-type</i>		9,9	7,6	4,95	15,1
<i>CV (%)</i>		87	65	52	88
Ile Ouen	St13	12,6	8,88	10,2	15,9
	St20	1,92	1,84	1,84	2,68
	<i>Moyenne</i>		7,26	5,36	6,01
<i>Ecart-type</i>		7,55	4,98	5,89	9,33
<i>CV (%)</i>		104	93	98	101

ND : valeur non déterminée.

Parmi les stations dont les ratios demeurent constants, 3 groupes d'influence ont pu être identifiés :

- **terrigène** quasi-exclusive avec un ratio Ca/Fe < 1 ; cas de la station St15 ;
- **marine prédominante** mais sous une influence terrigène marquée avec un ratio compris entre 1 et 6 ; cas des stations St06, St16, St19 et St20 ; et
- **marine quasi-exclusive** avec un ratio Ca/Fe > 6 ; cas des stations St02, St13 et St14.

Pour étudier les évolutions temporelles des impacts potentiels du complexe de Prony Resources, les concentrations totales en Ca, et en Cr, Fe, Mn et Ni (métaux représentatifs du cortège latéritique) des stations sentinelles sont comparées dans le Tableau 9 :

- la **St06** permet le suivi des apports induits par le bassin d'exploitation minière, et ;

- les stations **St15** et **St16** permettent d'assurer un suivi des apports induits par les installations industrielles (usine et port de commerce) ;
- A celles-ci s'ajoutent **St18** et **St19**, stations qui se situent en périphérie des zones sous influence industrielle, ainsi que la station **St03** localisée dans une aire considérée comme hors influence anthropique.

Note : La station St09 se situe à proximité immédiat du diffuseur. Toutefois depuis 2012, les analyses sur cette station n'ont pas pu être effectuées, en raison du manque de sédiment meuble fin.

Entre les différentes campagnes et quelle que soit la station, exception faite de St15, les concentrations en Ca demeurent peu variables par rapport à celles des métaux latéritiques (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) qui présentent des écarts significatifs dans le temps. Dans la **Baie du Prony**, cette variation est de moindre ampleur, ce qui dénote une influence relativement constante des différents termes sources depuis 2006/2009, excepté pour la station St18 qui se singularise par des concentrations en métaux exceptionnellement fortes mesurées en 2015 (Tableau 9). À cette dernière, la pression directe des activités du port et de l'usine Prony Resources est négligeable et cet écart est probablement à relier avec une forte hétérogénéité spatiale des sédiments. En effet, la station est exposée aux vents dominants de E-SE (Alizés) de manière permanente.

Pour les stations situées dans les baies du **Canal de la Havannah** (St03 et St06), les concentrations en métaux mesurées entre les différentes campagnes sont plus variables, notamment à Port Boisé (St03). En dépit de ces variations, aucune des deux ne montre d'enrichissement remarquable ; les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni analysées pour cette dernière campagne demeurent comparables, voire plus basses que celles mesurées en 2006 (St06) et en 2009 (St03), reflétant les constats faits aux 4 stations sentinelles de la Baie du Prony (Tableau 9).

Tableau 9 : Evolution des concentrations totales en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni mesurées dans les fractions pélitiques des stations sentinelles lors des différentes campagnes du suivi géochimique des sédiments de surface.

Station	Campagne	Concentrations totales (mg/kg ps)						Station	Campagne	Concentrations totales (mg/kg ps)					
		Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni			Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
St03	2006	ND	ND	ND	ND	ND	ND	St16	2006	ND	84,8	4 040	112 201	735	1 262
	2009	ND	69,6	1 035	30 320	485	551		2009	ND	89,1	1 593	52 240	809	845
	2012	243 045	88,2	3 012	87 739	696	1 654		2012	211 837	94,8	3 180	86 582	840	1 381
	2015	283 969	65,8	2 250	57 561	435	1 013		2015	139 265	93,1	3 495	101 015	958	1 458
	2018	259 863	25,6	748	27 220	211	305		2018	175 246	88,1	2 915	94 628	635	1 153
	2021	344 788	40,3	1 144	41 267	288	485		2021	255 438	81,5	2 366	89 498	683	1 104
<i>Moyenne</i>		282 916	57,9	1 638	48 821	423	802	<i>Moyenne</i>		195 447	88,6	2 932	89 360	777	1 200
<i>Ecart-type</i>		44 536	24,9	957	24 784	188	543	<i>Ecart-type</i>		49 773	5,0	862	20 352	117	220
<i>CV (%)</i>		16	43	58	51	44	68	<i>CV (%)</i>		25	6	29	23	15	18
St06	2006	ND	66,9	3 326	112 500	658	1 116	St18	2006	ND	33,2	1 662	43 609	325	569
	2009	ND	79,2	1 891	60 066	666	1 043		2009	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2012	251 858	86,9	2 928	85 756	677	1 604		2012	271 423	48,5	1 584	44 285	449	735
	2015	225 917	115	5 510	137 848	817	2 371		2015	205 385	154	6 162	222 129	2 120	3 776
	2018	222 496	91,9	2 977	83 048	398	1 118		2018	194 744	26,0	669	29 299	259	266
	2021	304 713	77,9	2 662	98 098	544	1 446		2021	310 401	38,8	1 309	49 592	320	633
<i>Moyenne</i>		251 246	86,3	3 216	96 219	627	1 450	<i>Moyenne</i>		245 488	60,2	2 277	77 783	695	1 196
<i>Ecart-type</i>		37 979	16,6	1 223	26 801	142	502	<i>Ecart-type</i>		54 983	53,3	2 206	81 042	800	1 453
<i>CV (%)</i>		15	19	38	28	23	35	<i>CV (%)</i>		22	89	97	104	115	121
St15	2006	ND	274	16 575	381 539	2 485	4 107	St19	2006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	ND	257	9 060	229 639	2 645	3 010		2009	ND	74,9	1 605	42 771	599	741
	2012	52 668	274	13 227	252 688	2 083	3 740		2012	272 312	64,6	2 217	55 274	540	970
	2015	36 001	321	14 543	319 172	2 616	4 158		2015	264 627	75,6	2 945	73 120	549	1 282
	2018	42 409	238	12 270	253 876	1 616	2 828		2018	237 014	58,5	2 221	62 214	282	794
	2021	103 770	319	8 590	306 499	2 545	3 858		2021	340 681	52,3	1 748	59 273	396	786
<i>Moyenne</i>		58 712	281	12 378	290 569	2 332	3 617	<i>Moyenne</i>		278 658	65,2	2 147	58 531	473	915
<i>Ecart-type</i>		30 813	33	3 111	56 287	406	565	<i>Ecart-type</i>		44 039	10,2	524	11 022	131	223
<i>CV (%)</i>		52	12	25	19	17	16	<i>CV (%)</i>		16	16	24	19	28	24

ND : valeur non déterminée.

EXTRACTIONS SEQUENTIELLES SELECTIVES ET METAUX BIODISPONIBLES

Rappel : Compte tenu de la précision demandée en termes d'impact des activités minières dans le milieu marin, l'analyse de la concentration totale des métaux contenus dans les sédiments ne semble pas suffisante puisqu'elle ne fournit qu'une information globale. En effet, cette dernière ne reflète pas une évaluation potentielle des niveaux de biodisponibilité de ces éléments chimiques attribuables aux apports liés à l'exploitation minière. Afin de suivre et/ou de différencier les impacts des sources naturelles et/ou anthropiques, l'analyse des différentes phases géochimiques qui composent le sédiment est amplement préférable. En effet, les métaux associés aux deux premières phases géochimiques (oxydable¹ et acido-soluble²) fournissent une évaluation des fractions les plus facilement disponibles pour les organismes vivants. Les deux dernières phases (réductible et résiduelle) représentent des fractions dans lesquelles les métaux sont de moins en moins disponibles et peuvent être assimilés à des signatures géochimiques d'apports terrigènes.

La répartition des teneurs en éléments dans les 4 différentes phases géochimiques s'effectue de manière inégale ; pour les métaux les fortes concentrations sont observables principalement dans la phase résiduelle (matrice latéritique) tandis qu'elles sont peu présentes dans la phase acido-soluble (associée aux carbonates) et dans la phase réductible (associée aux oxy-hydroxydes). En revanche, il est difficile de mesurer quantitativement de manière précise (concentrations proches voire inférieures aux LQ respectives) les éléments dans la phase oxydable (associée aux matières organiques) (Tableau 10).

La quantité en éléments est associée à la nature de chaque phase géochimique (Figure 3), ainsi :

- **Cr, Fe et Ni** sont présents quasi-exclusivement dans la phase résiduelle (cortège des minéraux latéritiques), quelle que soit la station et la zone d'étude ;
- **Co**, bien que contenu principalement dans la phase résiduelle, s'associe également à la phase réductible (oxy-hydroxydes) ; quelle que soit la zone d'étude, la proportion de ce dernier évolue à la hausse aux stations sous influence terrigène (St15, St16, St06 et St20). Dans les deux phases reliquats (oxydable et carbonatée), en dépit des faibles teneurs mesurées, on observe des répartitions spatiales opposées ; aux stations sous influence marine (St03, St07, St13, St18 et St21), les proportions de la phase oxydable (matière organique) semblent évoluer à la hausse au détriment de celle de la phase acido-soluble (carbonates) et inversement aux stations sous influence terrigène (St15, St16, St06 et St20) ;
- **Ca** est très majoritairement associé à la phase acido-soluble (carbonates) mais des concentrations non négligeables sont mesurées dans la phase réductible, notamment aux stations de forte influence marine, sans distinction de la zone d'étude (St03, St07, St19 et St21) ;
- **Mn**, bien qu'il se concentre majoritairement dans la phase résiduelle, il s'associe également aux phases réductible et acido-soluble ; la proportion de ce dernier semble évoluer à la hausse au détriment de celle de la phase résiduelle aux stations sous influence marine dans les 3 zones de l'étude.

¹ **La phase oxydable** : elle représente la matière organique et les sulfures des sédiments. L'extraction des métaux de cette phase permet de quantifier les éléments les plus labiles, donc disponibles pour les organismes.

² **La phase acido-soluble** : elle est composée de la matrice carbonatée du sédiment. Elle contient également des éléments très faiblement liés aux minéraux, mais de disponibilité modérée.

Tableau 10 : Concentrations en Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) obtenues dans les fractions fines des sédiments de surface et la distribution des concentrations selon les phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle) et la phase biodisponible.

Éléments	Phase 1 : Oxydable (mg/kg ps)*							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	3 497	0,250	20,4	0,250	2,50	0,336	0,500	1,25
Max	23 446	2,14	45,5	0,250	2,50	25,9	2,17	1,25
Moyenne	18 337	0,882	31,2	0,250	2,50	9,49	1,50	1,25
Ecartype	5 501	0,562	7,58	0,001	0,01	7,03	0,463	0,01
CV (%)	30	64	24	<1	<1	74	31	<1
Distribution (%)	6	1	1	2	<1	2	<1	1
Éléments	Phase 2 : Acido-soluble (mg/kg ps)*							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	96 731	0,277	2,81	0,250	2,50	24,2	2,21	1,25
Max	318 306	20,8	18,2	0,250	23,8	491	33,7	4,50
Moyenne	258 985	3,63	5,51	0,250	10,8	135	8,25	2,32
Ecartype	61 287	5,86	4,49	0,001	8,12	132	9,06	1,00
CV (%)	24	161	82	<1	75	98	110	43
Distribution (%)	82	5	0	2	<1	25	1	1
Éléments	Phase 3 : Réductible (mg/kg ps)*							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	2 901	0,885	4,89	0,250	398	14,1	4,24	1,87
Max	141 474	108	80,3	0,250	1 183	909	113	13,0
Moyenne	39 127	17,6	18,0	0,250	675	127	27,9	4,52
Ecartype	40 749	31,1	22,6	0,001	295	262	33,1	3,85
CV (%)	104	177	125	<1	44	207	119	85
Distribution (%)	12	24	1	2	1	23	3	2
Éléments	Phase 4 : Résiduelle (mg/kg ps)*							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	20	10,0	276	10,0	8 760	26,8	115	200
Max	506	190	8 470	10,0	305 476	1 139	3 711	361
Moyenne	216	50,7	2 164	10,0	74 688	278	972	215
Ecartype	178	50,5	2 313	0,1	82 955	306	999	48,5
CV (%)	83	100	107	<1	111	110	103	23
Distribution (%)	0	70	98	93	99	51	96	96
Éléments	Phase biodisponible (mg/kg ps)**							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	100 228	0,699	23,2	0,500	5,00	24,6	4,38	2,50
Max	341 752	21,1	48,9	0,500	26,3	498	34,2	5,75
Moyenne	277 321	4,51	36,7	0,500	13,3	144	9,75	3,57
Ecartype	66 685	5,65	8	0,001	8,12	135	8,78	1,00
CV (%)	24	125	20	<1	61	93	90	28
Distribution (%)	88	6	2	5	<1	26	1	2

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification.

** la phase biodisponible est la somme des concentrations mesurées dans la phase oxydable et la phase acido-soluble.

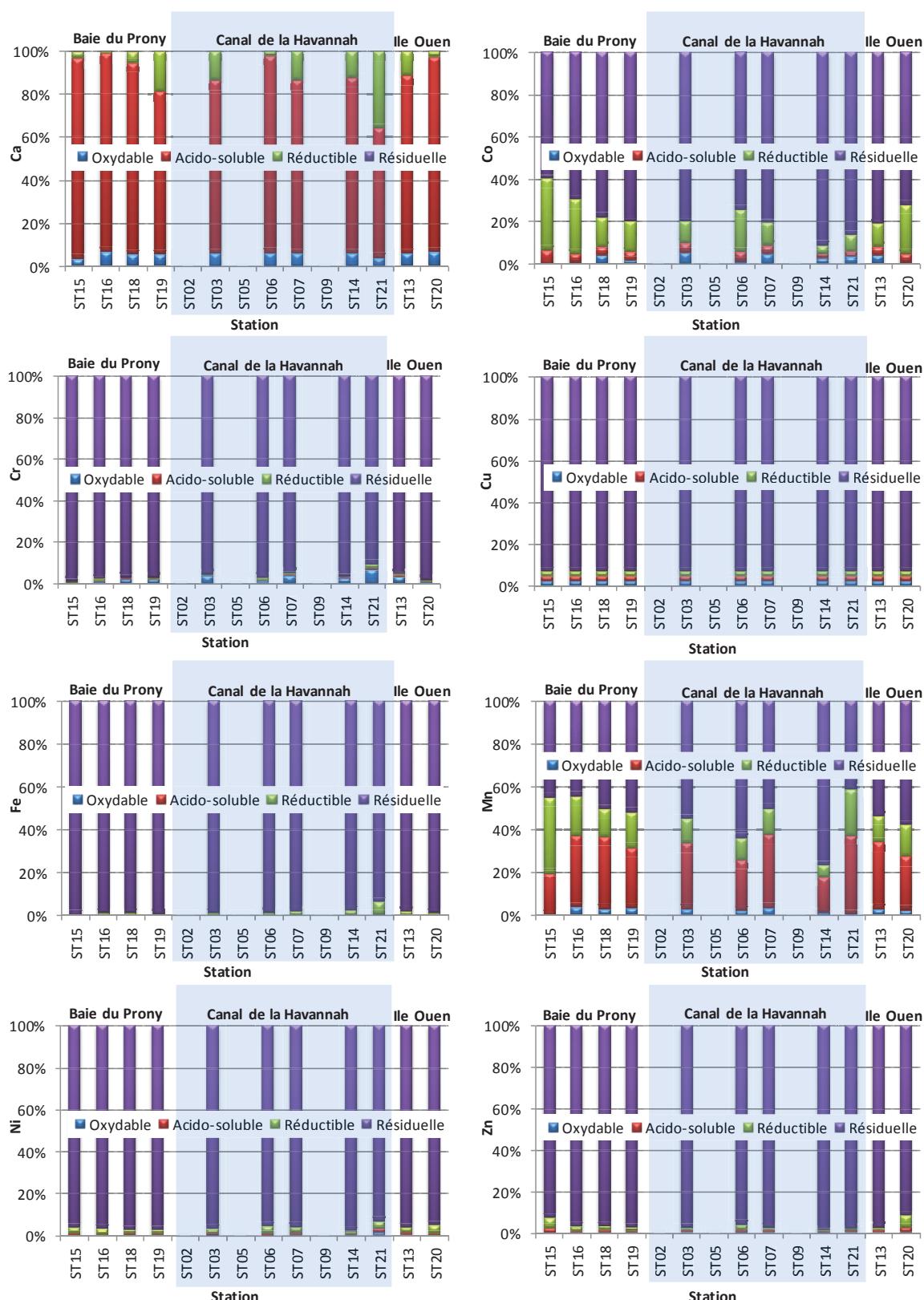


Figure 3 : Distribution des concentrations en Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn dans les fractions pélitiques des sédiments de surface selon les 4 phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle).

Du point de vue de la distribution absolue des niveaux des concentrations mesurés, les extractions séquentielles ont montré que :

- dans la phase oxydable (matières organiques), seuls Co et Mn se répartissent de manière inégale d'une station à l'autre tandis que les concentration en Cr et Ni sont plus homogènes et celles de Fe demeurent non quantifiables. Excepté du Cr et Mn, les faibles concentrations en Co, Fe et Ni ne permettent pas d'établir une quelconque corrélation massique entre les éléments. Pour le Mn, un gradient côte-large se dessine, avec une décroissance des concentrations de St16 à St19 (**Baie du Prony**), de St03/St06 à St21 (**Canal de la Havannah**) et entre St13 et St20 (**Île Ouen**) tandis que pour le Cr, cette répartition ne concerne que la Canal de la Havannah ; dans la Baie du Prony, le gradient étant inversé. Quant au Ca, les concentrations mesurées sont plus importantes mais elles demeurent relativement homogènes entre les stations exception faite de St15 qui montre le minima. Entre les 3 zones d'études, compte tenu des grandeurs des concentrations, les valeurs moyennes et les écart-types obtenus ne permettent de voir aucun enrichissement en métaux oxydables (Tableau 11 et Tableau 12).
- dans la phase acido-soluble (carbonates), les concentrations sont, excepté Cr, un peu plus élevées et présentent selon la zone d'étude et l'élément considéré, plusieurs évolutions d'où des corrélations massiques entre Ca, Co, Cr, Mn et Ni. Dans les 3 zones d'étude, Co, Cr, Mn et Ni évoluent de la même manière ; les concentrations décroissent de St15 à St19 (**Baie du Prony**), de St03/St06 à St21 (**Canal de la Havannah**) et entre St20 et St13 (**Île Ouen**) tandis que celles de Ca, et de manière étonnant, de Fe évoluent de manière inverse. Entre les 3 zones d'étude, une fois de plus, les valeurs moyennes et les écart-types obtenus ne permettent de voir aucun enrichissement en métaux dans les carbonates, excepté pour le Mn dans la Baie du Prony (Tableau 13 et Tableau 14) ;
- dans la phase réductible (oxy-hydroxydes), les tendances sont moins hétéroclites. En effet, quelle que soit la zone, 2 gradients côte-large se dégagent : de la station St15 à St19 (**Baie du Prony**), de St06/St03 à St21 (**Canal de la Havannah**) et entre St20 et St13 (**Île Ouen**), où les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni décroissent tandis que celles en Ca croissent de manière notable. Cette uniformité de comportement est confirmée par la matrice de corrélation sauf pour le Fe pour lequel la relation est moins forte ce qui est à mettre en lien avec un gradient décroissant moins marqué dans le Canal de la Havannah. Les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni étant relativement fortes, les valeurs moyennes obtenues permettent de classer, par ordre décroissant, la Baie du Prony comme le système le plus enrichi en métaux latéritiques, puis l'Île Ouen et enfin le Canal de la Havannah (Tableau 15 et Tableau 16).
- dans la phase résiduelle (matrice minérale), les grandeurs des concentrations mises à part, les tendances demeurent identiques à celles observées pour la phase réductible. En effet, de St15 à St19 (**Baie du Prony**), de St06 à St21 (**Canal de la Havannah**) et entre St20 et St13 (**Île Ouen**), les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni décroissent tandis que, parallèlement, celles en Ca croissent. De la même manière, le classement selon l'importance des concentrations moyennes en Co, Cr, Fe, Mn et Ni latéritiques demeure identique à celui de la phase réductible, à savoir la Baie du Prony, puis l'Île Ouen et enfin le Canal de la Havannah (Tableau 17 et Tableau 18).

Ainsi, le Co, Cr, Fe, Mn et Ni réductibles et résiduels suivent la distribution spatiale régie par la distance aux termes sources et les phénomènes de dilution particulaire, quelle que soit la zone d'étude. Par conséquent, les termes sources (Creek de la Rade Nord, bassin du Kwé et Iré) s'avèrent prépondérant pour les apports en métaux latéritiques dans les systèmes de la Baie du Prony, du Canal de la Havannah et de l'Île Ouen, respectivement.

Tableau 11 : Concentrations en Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn obtenues dans les fractions fines des sédiments de surface pour la phase oxydable et matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits.

Zone	Station	Phase oxydable : concentrations en mg/kg ps*							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Baie du Prony	ST15	3 497	0,250	21,0	0,250	2,50	6,26	0,500	1,25
	ST16	17 363	0,385	26,6	0,250	2,50	25,9	1,12	1,25
	ST18	17 301	1,63	30,3	0,250	2,50	9,30	1,27	1,25
	ST19	19 127	0,827	37,1	0,250	2,50	13,2	1,27	1,25
<i>Moyenne</i>		14 322	0,774	28,8	0,250	2,50	13,7	1,04	1,25
<i>Ecart-type</i>		7 266	0,625	6,7	0,001	0,01	8,6	0,37	0,01
<i>CV (%)</i>		51	81	23	<1	<1	63	35	<1
Canal de la Havannah	ST02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST03	21 308	2,14	45,5	0,250	2,50	8,81	1,65	1,25
	ST05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST06	19 703	0,667	39,6	0,250	2,50	11,6	1,90	1,25
	ST07	22 854	0,874	29,4	0,250	2,50	5,45	1,71	1,25
	ST09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST14	23 446	1,02	29,9	0,250	2,50	3,53	1,77	1,25
	ST21	16 223	0,422	20,4	0,250	2,50	0,336	2,17	1,25
<i>Moyenne</i>		20 707	1,02	33,0	0,250	2,50	5,94	1,84	1,25
<i>Ecart-type</i>		2 898	0,66	9,8	0,001	0,01	4,40	0,21	0,01
<i>CV (%)</i>		14	65	30	<1	<1	74	11	<1
Île Ouen	ST13	22 589	0,874	28,8	0,250	2,50	4,48	1,31	1,25
	ST20	18 292	0,610	34,6	0,250	2,50	15,6	1,82	1,25
<i>Moyenne</i>		20 440	0,742	31,7	0,250	2,50	10,0	1,57	1,25
<i>Ecart-type</i>		3 038	0,187	4,1	0,001	0,01	7,8	0,36	0,01
<i>CV (%)</i>		15	25	13	<1	<1	78	23	<1

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification ; ND : valeur non déterminée.

Tableau 12 : Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits de la phase oxydable des fractions fines des sédiments de surface (n = 11).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	1	0,457	0,513	-	-0,038	0,643
Co		1	0,654	-	-0,150	0,154
Cr			1	-	0,252	0,280
Fe				-	-	-
Mn					1	-0,271
Ni						1

Tableau 13 : Concentrations en Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn obtenues dans les fractions fines des sédiments de surface pour la phase acido-soluble et matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits.

Zone	Station	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg ps*							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Baie du Prony	ST15	96 731	20,8	18,2	0,250	3,12	491	33,7	3,74
	ST16	235 155	3,38	5,37	0,250	2,50	227	6,85	1,25
	ST18	276 223	1,55	3,25	0,250	15,1	108	4,55	2,49
	ST19	257 773	2,07	3,50	0,250	2,50	113	4,81	1,29
Moyenne		216 470	6,95	7,57	0,250	5,80	235	12,5	2,19
Ecart-type		81 574	9,27	7,13	0,001	6,20	180	14,2	1,18
CV (%)		38	133	94	<1	107	77	114	54
Canal de la Havannah	ST02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST03	276 649	1,75	3,37	0,250	11,8	87,9	4,68	1,72
	ST05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST06	279 103	3,73	7,80	0,250	16,5	130	12,3	2,39
	ST07	309 370	0,697	3,43	0,250	23,8	50,9	3,58	2,13
	ST09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST14	318 306	0,608	3,30	0,250	17,7	41,0	3,33	1,80
	ST21	237 092	0,277	2,81	0,250	3,99	24,2	2,21	1,85
Moyenne		284 104	1,41	4,14	0,250	14,7	66,8	5,21	1,98
Ecart-type		32 011	1,41	2,06	0,001	7,4	42,3	4,04	0,28
CV (%)		11	100	50	<1	50	63	78	14
Île Ouen	ST13	313 816	0,791	3,27	0,250	19,82	47,75	3,22	2,32
	ST20	248 613	4,28	6,28	0,250	2,52	160,6	11,57	4,50
Moyenne		281 215	2,54	4,77	0,250	11,2	104	7,39	3,41
Ecart-type		46 105	2,47	2,13	0,001	12,2	80	5,90	1,54
CV (%)		16	97	45	<1	109	77	80	45

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification ; ND : valeur non déterminée.

Tableau 14 : Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits de la phase acido-soluble des fractions fines des sédiments de surface (n = 11).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	1	-0,909	-0,868	0,693	-0,910	-0,871
Co		1	0,983	-0,408	0,960	0,984
Cr			1	-0,353	0,941	0,995
Fe				1	-0,510	-0,377
Mn					1	0,942
Ni						1

Tableau 15 : Concentrations en Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn obtenues dans les fractions fines des sédiments de surface pour la phase réductible et matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits.

Zone	Station	Phase réductible : concentrations en mg/kg ps*							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Baie du Prony	ST15	3 523	108	80,3	0,250	1 018	909	113	11,1
	ST16	2 901	21,2	20,0	0,250	884	128	28,8	4,02
	ST18	16 682	5,43	6,98	0,250	465	41,8	10,8	3,30
	ST19	63 274	7,77	9,45	0,250	476	65,0	14,1	2,89
	Moyenne	21 595	35,5	29,2	0,250	711	286	41,7	5,33
	Ecart-type	28 504	48,7	34,6	0,001	283	417	48,2	3,89
	CV (%)	132	137	118	<1	40	146	116	73
Canal de la Havannah	ST02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST03	46 608	4,31	6,13	0,250	420	33,0	9,48	2,39
	ST05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST06	5 886	15,6	30,0	0,250	1 183	55,5	49,16	4,80
	ST07	52 461	1,96	5,24	0,250	398	18,6	7,91	2,13
	ST09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST14	47 535	1,44	4,89	0,250	570	14,1	7,70	1,87
	ST21	141 474	0,885	4,93	0,250	560	14,4	4,24	1,98
	Moyenne	58 793	4,85	10,2	0,250	626	27,1	15,7	2,63
	Ecart-type	49 876	6,18	11,0	0,001	321	17,6	18,8	1,23
	CV (%)	85	127	108	<1	51	65	120	47
Île Ouen	ST13	43 139	2,17	5,21	0,250	415	18,4	7,96	2,24
	ST20	6 916	24,7	24,9	0,250	1 038	94,4	54,0	13,0
	Moyenne	25 027	13,4	15,0	0,250	726	56,4	31,0	7,60
	Ecart-type	25 613	15,9	13,9	0,001	440	53,7	32,5	7,59
	CV (%)	102	119	92	<1	61	95	105	100

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification ; ND : valeur non déterminée.

Tableau 16 : Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits de la phase réductible des fractions fines des sédiments de surface (n = 11).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	1	-0,449	-0,504	-0,564	-0,366	-0,566
Co		1	0,979	0,580	0,988	0,948
Cr			1	0,710	0,947	0,984
Fe				1	0,463	0,781
Mn					1	0,893
Ni						1

Tableau 17 : Concentrations en Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn obtenues dans les fractions fines des sédiments de surface pour la phase résiduelle et matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits.

Zone	Station	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg ps*							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Baie du Prony	ST15	20,0	190	8 470	10,0	305 476	1 139	3 711	200
	ST16	20,0	56,6	2 314	10,0	88 608	303	1 067	200
	ST18	194	30,2	1 269	10,0	49 110	161	616	200
	ST19	506	41,6	1 698	10,0	58 792	205	766	200
<i>Moyenne</i>		185	79,6	3 438	10,0	125 496	452	1 540	200
<i>Ecart-type</i>		229	74,5	3 382	0,1	121 158	462	1 459	1
<i>CV (%)</i>		124	94	98	<1	97	102	95	<1
Canal de la Havannah	ST02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST03	223	32,1	1 089	10,0	40 833	158	469	200
	ST05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST06	20,0	57,8	2 585	10,0	96 896	347	1 383	200
	ST07	300	14,5	688	10,0	21 865	74,8	300	200
	ST09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ST14	20,0	32,2	990	10,0	26 291	191	618	361
	ST21	269	10,0	276	10,0	8 760	26,8	115	200
<i>Moyenne</i>		166	29,3	1 126	10,0	38 929	160	577	232
<i>Ecart-type</i>		136	18,8	875	0,1	34 369	123	488	72
<i>CV (%)</i>		82	64	78	<1	88	77	85	31
Île Ouen	ST13	415	16,4	760	10,0	23 514	81,3	314	200
	ST20	386	16,2	3 663	10,0	101 425	370	1 331	200
<i>Moyenne</i>		400	46,3	2 211	10,0	62 469	226	823	200
<i>Ecart-type</i>		20	42,3	2 053	0,1	55 092	204	719	1
<i>CV (%)</i>		5	91	93	<1	88	90	87	<1

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification ; ND : valeur non déterminée.

Tableau 18 : Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments extraits de la phase résiduelle des fractions fines des sédiments de surface (n = 11).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	1	-0,346	-0,307	-0,369	-0,369	-0,367
Co		1	0,997	0,996	0,997	0,993
Cr			1	0,993	0,994	0,993
Fe				1	0,999	0,998
Mn					1	0,997
Ni						1

En comparaison, la répartition des concentrations de métaux associés aux phases oxydables et acido-solubles est moins uniforme. En effet, si on observe la même distribution « côte-large » pour les éléments, Co, Cr, Mn et Ni associés aux carbonates, quelle que soit la zone d'étude, pour la phase oxydable, ce gradient n'est observé que pour le Mn et seulement dans le Canal de la Havannah pour le Cr. Dans la Baie du Prony, le gradient du Cr oxydable est inversé ce qui est également le cas pour le Fe co-précipité avec les carbonates, quelle que soit la zone d'étude. Ces résultats suggèrent que les apports en Co, Cr, Fe, Mn et Ni de ces deux phases géochimiques, contrairement aux fractions réductibles et résiduelles, ne seraient pas uniquement influencés par un seul et même terme source et que pour certains métaux (ex. Cr et Fe), plusieurs termes sources peuvent coexister.

Enfin, les faibles teneurs dans les formes oxydables (matière organique) et acido-solubles (carbonates) renseignent sur les quantités potentiellement biodisponibles pour ces métaux. En effet, toutes stations confondues, la fraction de métal la plus labile/disponible (oxydable + acido-soluble) ne représente, par rapport aux concentrations totales, qu'environ 6 % du Co total, 2 % du Cr total et 1 % du Ni total ; pour Fe le pourcentage est inférieur à l'unité. A l'inverse, les proportions augmentent significativement pour Mn (environ 26 % du total), cet élément serait potentiellement ainsi le plus disponible pour les organismes vivants (Tableau 10).

ÉVOLUTIONS SPATIOTEMPORELLES DES METAUX DANS LES DIFFÉRENTES PHASES

Les concentrations des principaux traceurs terrigènes (Co, Cr, Fe, Mn et Ni), analysés par phase géochimique pour les 6 campagnes triennales aux 6 stations sentinelles (St03, St06, St15, St16, St18 et St19) sont comparées et présentées dans les Tableau 19, Tableau 20, Tableau 21, Tableau 22, Tableau 23 et Tableau 24.

Remarque : aux stations St03 et St19 (2006), la quantité de fraction pélitique étant insuffisante pour la réalisation des extractions séquentielles, aucune donnée relative à ces analyses n'est présentée. Ainsi, la comparaison temporelle pour ces stations sera effectuée avec les données de 2009.

Les évolutions entre 2006/2009 (état de référence) et la campagne 2021 sont regroupées ci-dessous par station :

- **St03** : les concentrations mesurées en 2021 par rapport à celles de 2009, quels que soient les métaux et les phases géochimiques considérés, sont soit en baisse, soit comparables. Une exception est remarquée pour Cr et Fe résiduels dont l'accroissement faible des teneurs est visible dans un rapport de seulement 1,2 et 1,4, respectivement. Ces données traduisent un retour aux valeurs initiales en matière d'apports et d'influences terrigènes après les fortes teneurs mesurées en 2012 et 2015 (Tableau 19).
- **St06** : exception faite pour la campagne de 2015 où les concentrations fortes des phases résiduelles ont été relevées, de 2006 à 2021 et quel que soit l'élément, les valeurs restent relativement invariables, contrairement aux 3 autres phases géochimiques. En effet, les concentrations des formes oxydables et carbonatées sont en forte baisse entre 2006/2009 et 2021, tandis que celles de la fraction réductible sont particulièrement en forte hausse. Comme pour la fraction résiduelle, les plus fortes teneurs des phases réductibles avaient été observées en 2015. En 2018, ces concentrations étaient redescendues à des grandeurs comparables à celles de 2006/2009 ; en 2021 les concentrations sont remontées aux niveaux comparables de 2015, sans que cette fois-ci cela n'impacte les concentrations résiduelles (Tableau 20).
- **St15 et St16** : comparées à 2006, les concentrations en phases oxydables et acido-solubles mesurées en 2021 sont, soit en baisse, soit restent comparables quels que soient l'élément. La seule exception est observée pour le Cr de la phase oxydable dont les concentrations sur les 2 stations augmentent

brusquement dès 2009. Depuis 2012, elles suivent une tendance à la baisse, néanmoins, les hausses entre 2006 et 2021 demeurent avec un rapport de 12 et 8, respectivement. A ces stations, l'année 2015 enregistra le record en termes des teneurs maximales mesurées des formes réductibles. A la station St15, des accroissements dans la phase réductible sont à nouveau constatés en 2021. À St16, cela ne concerne que l'élément Mn réductible mais cette augmentation reste relativement modeste (rapport d'environ 2 entre 2006 et 2021) (Tableau 21 et Tableau 22).

- **St18 et St19 :** quels que soient l'élément et la fraction géochimique considérés, la majorité des valeurs observées en 2021 sont, soit en baisse, soit restent comparables à celles de 2006 (St18) et 2009 (St19). C'est particulièrement le cas pour la St19. Les exceptions notables concernent en particulier le Co des phases acido-solubles (carbonates) et réductibles (oxy-hydroxydes) dont les concentrations augmentent à la St18 de l'ordre d'un facteur 6 et 12, respectivement ; les teneurs en Cr oxydable et Mn réductible s'accroissent également à cette station, cette hausse demeurant toutefois un peu plus modérée (facteur de 3 et 2, respectivement). Comme pour les autres stations sentinelles, en St18 et St19 les plus fortes teneurs des phases réductibles et résiduelles demeurent celles relevées en 2015 ; excepté les teneurs résiduelles mesurées en St18, aucune autre évolution à la hausse n'est constatée à ces deux stations pour ces fractions de 2018 à 2021 (Tableau 23 et Tableau 24).

Note : les travaux de synthèse décennale (2006-2018) conduits récemment par *Fernandez et Drouzy, 2020* ont permis de relier les valeurs maximales mesurées en 2015 et les valeurs minimales en 2018 aux conditions hydro-climatique (cf Figure 7 du rapport de synthèse). En effet, la campagne de 2015 a été effectuée après une période (2012-2014) de très fortes précipitations pluriannuelles, qui a eu pour conséquence une lixiviation intense des sols. Il en serait de même pour la période 2011-2012 ; certaines valeurs observées en 2012 pouvant également être relativement fortes dont notamment celles relevées à St03. À contrario, la campagne de 2018 a eu lieu après une période de relative sécheresse (2015-2018) où l'érosion a donc été de moindre intensité. Pour cette campagne de 2021, les valeurs à nouveau à la hausse pourrait donc logiquement être mises dans le contexte du phénomène de la Niña et des précipitations abondantes que le Territoire a connu entre 2020 et 2021.

Enfin, pour les fractions considérées comme potentiellement biodisponibles (phases oxydables + acido-solubles), la seule hausse des concentrations entre les campagnes 2006/2009 (état initial) et 2021 est observée pour le Cr. En effet, aux stations St06, St15, St16 et St18, les teneurs ont augmenté d'un facteur 1,5, 3, 6 et 2, respectivement ; ces accroissements sont observés dès 2009/2012. En revanche, les concentrations labiles d'autres métaux (Co, Fe, Mn et Ni) sont en diminution (Tableau 19 ; Tableau 20 ; Tableau 21 ; Tableau 22 ; Tableau 23 et Tableau 24).

Tableau 19 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni associées aux différentes fractions géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle, totale et labile) mesurées dans les fractions pélitiques de la station sentinelle St03 lors des différentes campagnes du suivi des sédiments de surface.

St03						
Elements	Campagne	Fraction (mg/kg ps)*				
		Oxydable	Acido-soluble	Réductible	Résiduelle	Totale
Co	2006	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	8,85	19,2	13,8	27,7	69,6
	2012	1,21	6,65	6,68	73,7	88,2
	2015	2,24	2,35	12,2	49,0	65,8
	2018	1,59	1,80	4,25	17,9	25,5
	2021	2,14	1,75	4,31	32,1	40,3
Cr	2006	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	47,7	25,5	16,8	945	1 035
	2012	57,8	15,0	7,07	2 932	3 012
	2015	73,3	2,95	42,4	2 131	2 250
	2018	37,3	0,500	4,86	705	748
	2021	45,5	3,37	6,13	1 089	1 144
Fe	2006	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	4,69	380	682	29 253	30 320
	2012	4,44	20,9	307	87 407	87 739
	2015	2,50	2,50	1 993	55 563	57 561
	2018	2,50	4,95	425	26 787	27 219
	2021	2,50	11,8	420	40 833	41 267
Mn	2006	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	13,6	213	61,0	197	485
	2012	1,20	253	38,2	403	696
	2015	4,92	136	53,3	240	435
	2018	1,70	90,4	32,9	86,2	211
	2021	8,81	87,9	33,0	158	288
Ni	2006	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	8,05	5,35	21,4	516	551
	2012	0,775	20,3	13,0	1 620	1 654
	2015	1,15	8,89	36,2	967	1 013
	2018	0,716	4,22	8,25	292	305
	2021	1,65	4,68	9,48	469	485

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification ; ND : valeur non déterminée.

Tableau 20 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni associées aux différentes fractions géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle, totale et labile) mesurées dans les fractions pélitiques de la station sentinelle St06 lors des différentes campagnes du suivi des sédiments de surface.

Elements	Campagne	St06					
		Fraction (mg/kg ps)*					
		Oxydable	Acido-soluble	Réductible	Résiduelle	Totale	Disponible
Co	2006	8,42	0,872	1,52	56,1	66,9	9,29
	2009	11,8	18,3	13,5	35,6	79,2	30,1
	2012	1,13	6,94	6,50	72,3	86,9	8,07
	2015	0,605	3,24	23,0	88,5	115	3,85
	2018	1,85	0,250	7,83	82,1	92,0	2,10
	2021	0,667	3,73	15,6	57,8	77,9	4,40
Cr	2006	24,8	5,09	4,95	3 291	3 326	29,9
	2009	69,7	24,0	16,8	1 780	1 891	93,7
	2012	54,2	15,7	8,45	2 850	2 928	69,9
	2015	81,0	4,79	51,6	5 373	5 510	85,8
	2018	50,3	0,500	7,87	2 918	2 977	50,8
	2021	39,6	7,80	30,0	2 585	2 662	47,4
Fe	2006	19,2	76,9	273	112 131	112 500	96,1
	2009	0,250	328	407	59 328	60 063	328
	2012	0,250	32,6	405	85 316	85 754	32,9
	2015	0,250	10,1	1 432	136 403	137 845	10,4
	2018	0,250	0,250	509	82 534	83 044	0,500
	2021	0,250	16,5	1 183	96 896	98 096	16,7
Mn	2006	38,9	242	35,3	341	658	281
	2009	34,3	195	65,8	371	666	229
	2012	1,05	250	35,6	391	677	251
	2015	7,88	171	84,1	554	817	179
	2018	1,45	0,250	49,0	348	399	1,70
	2021	11,6	130	55,5	347	544	141
Ni	2006	16,9	9,57	14,6	1075	1116	26,46
	2009	10,6	5,50	22,9	1 004	1 043	16,1
	2012	0,655	20,2	12,8	1 570	1 604	20,8
	2015	1,70	10,8	54,3	2 304	2 371	12,5
	2018	0,817	0,500	17,1	1 100	1 118	1,32
	2021	1,90	12,3	49,2	1 383	1 446	14,2

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification.

Tableau 21 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni associées aux différentes fractions géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle, totale et labile) mesurées dans les fractions pélitiques de la station sentinelle St15 lors des différentes campagnes du suivi des sédiments de surface.

		St15					
Elements	Campagne	Fraction (mg/kg ps)*					
		Oxydable	Acido-soluble	Réductible	Résiduelle	Totale	Disponible
Co	2006	2,08	25,2	53,5	194	274	27,3
	2009	6,00	39,6	74,1	137	257	45,6
	2012	0,250	19,0	39,0	216	274	19,2
	2015	0,406	9,40	129	182	321	9,80
	2018	0,287	9,61	50,7	177	238	9,90
	2021	0,250	20,8	108	190	319	21,1
Cr	2006	1,71	12,5	25,4	16 535	16 575	14,2
	2009	70,2	40,5	59,5	8 890	9 060	111
	2012	44,7	29,5	40,1	13 113	13 227	74,2
	2015	58,3	9,48	237	14 238	14 543	67,8
	2018	43,4	11,9	40,8	12 174	12 270	55,3
	2021	21,0	18,2	80,3	8470	8 590	39,2
Fe	2006	47,51	6,08	662	380 823	381 539	53,6
	2009	2,50	37,6	867	228 732	229 639	40,1
	2012	2,50	5,20	393	252 287	252 688	7,70
	2015	2,50	2,50	2 159	317 008	319 172	5,00
	2018	2,50	2,62	887	252 983	253 875	5,12
	2021	2,50	3,12	1 018	305 476	306 499	5,62
Mn	2006	156	720	327	1 282	2 485	876
	2009	80,10	549	517	1 499	2 645	629
	2012	4,64	543	328	1 207	2 083	548
	2015	15,8	397	928	1 276	2 616	413
	2018	9,24	260	360	987	1 616	269
	2021	6,26	491	909	1 139	2 545	498
Ni	2006	12,6	41,5	44,2	4 009	4 107	54,2
	2009	8,57	12,3	95,7	2 893	3 010	20,9
	2012	0,500	41,2	45,8	3 653	3 740	41,7
	2015	1,09	13,9	183	3 960	4 158	15,0
	2018	0,702	19,4	68,6	2 739	2 828	20,1
	2021	0,500	33,7	113	3 711	3 858	34,2

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification.

Tableau 22 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni associées aux différentes fractions géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle, totale et labile) mesurées dans les fractions pélitiques de la station sentinelle St16 lors des différentes campagnes du suivi des sédiments de surface.

		St16					
Elements	Campagne	Fraction (mg/kg ps)*					
		Oxydable	Acido-soluble	Réductible	Résiduelle	Totale	Disponible
Co	2006	1,48	4,78	15,8	63,2	84,8	6,26
	2009	10,8	20,8	22,7	34,8	89,1	31,6
	2012	0,332	8,71	11,9	73,8	94,8	9,04
	2015	0,323	3,51	25,9	63,4	93,1	3,83
	2018	0,330	2,96	17,8	66,8	87,9	3,29
	2021	0,385	3,38	21,2	56,6	81,5	3,76
Cr	2006	3,49	2,23	21,0	4 013	4 040	5,72
	2009	42,9	18,3	21,2	1 511	1 593	61,2
	2012	33,9	14,1	9,29	3 123	3 180	48,0
	2015	36,0	2,50	38,4	3 419	3 495	38,5
	2018	30,3	4,42	13,3	2 868	2 916	34,7
	2021	26,6	5,37	20,0	2 314	2 366	32,0
Fe	2006	29,28	3,82	1 266	110 902	112 201	33,1
	2009	2,50	49,0	792	51 396	52 240	51,5
	2012	2,50	22,9	428	86 129	86 582	25,4
	2015	2,50	2,50	1 581	99 429	101 015	5,00
	2018	2,50	2,99	831	93 791	94 627	5,49
	2021	2,50	2,50	884	88 608	89 498	5,00
Mn	2006	103	324	60,1	247	735	427
	2009	50,6	382	90,6	286	809	433
	2012	3,10	410	70,1	356	840	413
	2015	27,6	430	151	350	958	458
	2018	4,30	204	111	316	635	208
	2021	25,9	227	128	303	683	253
Ni	2006	13,3	10,1	28,5	1 210	1 262	23,4
	2009	8,08	5,19	30,3	801	845	13,2
	2012	0,500	16,5	14,2	1 350	1 381	17,0
	2015	0,870	8,90	33,3	1 415	1 458	9,77
	2018	0,617	6,01	24,1	1 122	1 153	6,63
	2021	1,12	6,85	28,8	1 067	1 104	7,97

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification.

Tableau 23 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni associées aux différentes fractions géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle, totale et labile) mesurées dans les fractions pélitiques de la station sentinelle St18 lors des différentes campagnes du suivi des sédiments de surface.

		St18					
Elements	Campagne	Fraction (mg/kg ps)*					
		Oxydable	Acido-soluble	Réductible	Résiduelle	Totale	Disponible
Co	2006	4,62	0,250	0,471	27,9	33,2	4,87
	2009	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2012	0,831	5,60	4,66	37,4	48,5	6,43
	2015	4,30	3,46	17,4	129	154	7,76
	2018	1,16	1,61	5,15	17,8	25,7	2,77
	2021	1,63	1,55	5,43	30,2	38,8	3,18
Cr	2006	11,5	3,02	8,96	1 639	1 662	14,5
	2009	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2012	26,3	11,1	5,04	1 542	1 584	37,4
	2015	49,3	5,41	38,7	6 069	6 162	54,7
	2018	17,7	3,06	5,88	642	669	20,8
	2021	30,8	3,25	6,98	1 269	1 309	33,6
Fe	2006	19,8	19,48	754	42 816	43 609	39,3
	2009	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2012	2,50	29,5	317	43 936	44 285	32,0
	2015	2,50	8,65	2 861	219 257	222 129	11,2
	2018	2,50	4,02	432	28 860	29 299	6,52
	2021	2,50	15,1	465	49 110	49 592	17,6
Mn	2006	68,4	101	24,6	132	325	169
	2009	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2012	1,11	246	24,0	179	449	247
	2015	42,5	218	1 064	795	2 120	261
	2018	3,13	118	52,3	86,3	260	121
	2021	9,30	108	41,8	161	320	117
Ni	2006	18,9	2,47	16,4	532	569	21,4
	2009	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2012	0,500	10,8	8,86	715	735	11,3
	2015	2,62	9,31	44,3	3 720	3 776	11,9
	2018	0,776	3,22	8,72	253	266	4,00
	2021	1,27	4,55	10,8	616	633	5,81

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification ; ND : valeur non déterminée.

Tableau 24 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni associées aux différentes fractions géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle, totale et labile) mesurées dans les fractions pélitiques de la station sentinelle St19 lors des différentes campagnes du suivi des sédiments de surface.

Elements	Campagne	Fraction (mg/kg ps)*					
		Oxydable	Acido-soluble	Réductible	Résiduelle	Totale	Disponible
		2006	ND	ND	ND	ND	ND
Co	2009	10,1	17,1	15,9	31,8	74,9	27,2
	2012	0,773	5,78	5,87	52,2	64,6	6,56
	2015	0,963	2,65	16,0	56,0	75,6	3,61
	2018	0,250	0,250	7,96	49,8	58,3	0,500
	2021	0,827	2,07	7,77	41,6	52,3	2,90
Cr	2006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	45,7	19,8	17,8	1 522	1 605	65,5
	2012	31,4	11,3	5,92	2 168	2 217	42,7
	2015	50,4	2,00	30,8	2 861	2 945	52,4
	2018	0,500	0,500	7,90	2 212	2 221	1,00
Fe	2006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	7,20	173	585	42 006	42 771	180
	2012	2,50	31,6	302	54 938	55 274	34,1
	2015	2,50	11,3	1 200	71 906	73 120	13,8
	2018	2,50	2,50	509	61 700	62 214	5,00
Mn	2006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	21,5	249	69,1	259	599	271
	2012	1,90	246	41,6	251	540	248
	2015	8,04	174	70,4	296	549	182
	2018	0,250	1,60	49,9	230	282	1,85
Ni	2006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2009	10,0	4,50	25,4	701	741	14,5
	2012	0,500	11,5	10,7	947	970	12,0
	2015	0,820	6,86	33,3	1 241	1 282	7,68
	2018	0,500	0,500	15,1	778	794	1,00
	2021	1,27	4,81	14,1	766	786	6,08

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification ; ND : valeur non déterminée.

IV.CONCLUSION

A l'issue de cette 6^{eme} campagne de suivi réglementaire de la qualité des sédiments de surface, les principales observations à retenir sont :

- la dominance de fraction pélitique composant les sédiments prélevés aux stations St15, St16 et St19 dont les proportions ont augmenté à la St16 (Port du commerce) par rapport à l'état de référence conduit en 2006. Les minéraux carbonatés (Calcite et Aragonite) dominent la composition des sédiments sur l'ensemble du réseau, sauf à la St15 où la composante terrigène est amplement majoritaire (Goethite, Serpentine et Gibbsite). Dans une moindre mesure, ces minéraux sont également décelables aux stations St06, St16, St19 et St20 et même à St03 et St14, ces stations étant proches des sources d'apports en eau douce ou de la côte. De manière plus inattendue, ils ont également été décelés en quantités notables en St13, station située à l'est de l'île Ouen dans le Canal de la Havannah au point nord du récif Ma.
- les concentrations totales en Co, Cr, Fe, Mn et Ni (éléments représentatifs du cortège latéritique) sont bien plus importantes que celles de Cu et Zn qui comparativement se retrouvent à l'état de traces. Pour ces métaux latéritiques, une remarquable distribution « côte-large » décroissante des concentrations est observée, quelle que soit la zone d'étude (Baie du Prony, Canal de la Havannah et île Ouen). Cette distribution peut être mise en relation avec la localisation de chaque station et l'expression des différentes influences (termes sources) conjuguées aux conditions hydrodynamiques et aux phénomènes de dispersion des apports. En effet, des teneurs les plus faibles ont été observées dans les zones soumises à un fort hydrodynamisme, éloignées de la côte (St07, St13 et St21), tandis que les teneurs intermédiaires ont été relevées dans les zones plus près de la côte (St03, St14, St18 et St19). A l'inverse, les teneurs fortes ont été constatées dans les zones de faible hydrodynamisme (St06, St15, St16 et St20). Les ratios Ca/Fe soulignent que l'apport terrigène est amplement prépondérant à la St15. Toutefois, pour cette campagne comparée à celle de l'état de référence (2006/2009), aucun enrichissement des teneurs en Co, Cr, Fe, Mn et Ni total n'est à constater, ni en St15, ni pour les autres stations sentinelles (St03, St06, St16, St18 et St19) du réseau.
- la distribution des éléments dans les différentes fractions géochimiques a montré que Co, Cr, Fe, Mn et Ni sont majoritairement liés aux phases résiduelles (matrice latéritique), voire réductibles (oxy-hydroxydes) et de fait, ne sont pas disponibles pour les organismes vivants ; Mn, par son association à la phase acido-soluble (carbonates), serait potentiellement plus labile. Les éléments associés aux fractions réductibles et résiduelles suivent un gradient de concentration spatiale qui est régi par la distance aux termes sources terrigènes (embouchures des creeks) et les phénomènes de dispersion/dilution, quelle que soit la zone d'étude. Par conséquent, le Creek de la Rade Nord (Baie du Prony), le bassin versant de la Kwé (Canal de la Havannah) et la Iré (île Ouen), sont identifiables comme prépondérants dans l'apport en métaux latéritiques. En comparaison, la répartition des concentrations pour les métaux associés aux phases oxydables (matière organique) et acido-solubles (carbonates) est moins continue, suggérant ainsi que les apports en Co, Cr, Fe, Mn et Ni ne seraient pas générés par un seul et même terme source direct ou bien font l'objet d'une redistribution avec le temps. Dans tous les cas, au vu des faibles teneurs mesurées dans les fractions oxydables (matière organique) et acido-solubles (carbonates) pour cette campagne, le risque éco-toxicologique par ces formes chimiques semble très faible voir inexistant, en l'état du suivi environnemental. Aux 6 stations sentinelles retenues pour l'étude spatiotemporelle, entre la campagne 2006/2009 (état de référence) et celle de 2021, une hausse forte et généralisée des teneurs des formes réductibles, voire même des formes résiduelles, a

été observée lors de la campagne de 2015 faisant de celle-ci la plus enrichie en métaux sur l'ensemble de stations sentinelles ; en 2018, la majorité de ces concentrations avaient fortement diminué. Pour la campagne 2021, l'évolution de la phase réductible est à nouveau à la hausse ; en effet, quel que soit l'élément, des accroissements sont constatés aux stations St06 et St15 sans que cela n'impacte les concentrations de la fraction résiduelle. Elles restent, toutefois, inférieures à celles recueillies en 2015. D'autres hausses notables ont été observées, en particulier elles concernent le Cr de la phase oxydable (matière organique) à St15 et St16, et également le Co dans les phases acido-solubles (carbonates) et réductibles (oxy-hydroxydes) à St18 ; ces évolutions sont mesurées depuis 2009 et 2012, respectivement.

REFERENCES

- Ackermann F, 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environment Technology Letters* 1, pp 518–527.
- Beliaeuff B, Bouvet G, Fernandez JM, David C, Laugier T, 2011. Guide pour le suivi de la qualité du milieu marin en Nouvelle-Calédonie. Programme ZONECO et programme CNRT « Le nickel et son environnement », 169p.
- Deely, JM, Fergusson, JE, 1994. Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Science of the Total Environment*, 153, pp 97–111.
- Derex P, Douillet P, Le Gendre R, 2008. Modélisation et simulation du transport des formes dissoutes et particulières. Modèle de transport. Simulation annuelle du rejet. Convention IRD/Goro-Nickel n°1124, 196p.
- Douillet P. et Fernandez JM, 2009. Modélisation et simulation du transport des formes dissoutes et particulières. Simulation annuelle de la sédimentation des particules naturelles en contact avec l'effluent. Convention IRD/Goro-Nickel n°1124, 55p.
- Fernandez JM, et Drouzy M, 2020. Evolution sédimentologique et géochimique des sédiments marins de surface. Rapport de synthèse 2010-2018. Contrat AEL/Vale-NC 386-VI-20-PO L35746, 32p.
- Fernandez JM, Moreton B, Gerard P, Belhandouz A, Fichez R, 2006. Etat de référence : qualité physico-chimique des eaux et niveaux de concentration des métaux dans les sédiments. Convention IRD/Goro-Nickel n°9135 A0, 79p.
- Fernandez JM, Moreton B, Dolbecq M, 2010. Suivi sédimentologique triennal 2009 : distribution des métaux dans les sédiments de surface et taux d'accumulation en St133 (Île Ouen). Convention IRD/Vale-INCO n°2285, 44p.
- Fernandez JM, Moreton B, Le Grand H, 2013. Qualité physico-chimique des sédiments marins : suivi réglementaire triennal 2012. Contrat Vale-NC/AEL n° E45538, 56p.
- Mayer LM, Fink LK, 1979. Granulometric control of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11, pp 491–503.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M, 1979. Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, pp. 844-851.
- Quevauvillier P., Rauretb G., Jtipez-Sanchez F., Rubiob R., Ure A., Muntaud H. 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205 : 223- 234.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DES STATIONS DE PRELEVEMENT DU SUIVI DE LA QUALITE GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE DANS LA ZONE D'INFLUENCE DE L'USINE DE PRONY RESOURCES (LE TRAIT ROUGE REPRESENTE L'EMPLACEMENT DU DIFFUSEUR).....	9
FIGURE 2 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE LA FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE	13
FIGURE 3 : DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn DANS LES FRACTIONS PELITIQUES DES SEDIMENTS DE SURFACE SELON LES 4 PHASES GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE).	23

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LISTE ET POSITION DES STATIONS DE PRELEVEMENT DU SUIVI DE LA QUALITE GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE DANS LA ZONE D'INFLUENCE DE L'USINE DE PRONY RESOURCES	8
TABLEAU 2 : COMPILEATION DES POURCENTAGES DE FRACTION FINE ($\phi < 41 \mu\text{m}$) OBTENUS (MOYENNES ET ECART-TYPES) LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI DE SEDIMENTS DE SURFACE	12
TABLEAU 3 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DE LA FRACTION FINE ($\phi < 41 \mu\text{m}$) DES SEDIMENTS DE SURFACE	14
TABLEAU 4 : CONCENTRATIONS TOTALES EN Ca, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE	16
TABLEAU 5 : CONCENTRATIONS EN Ca, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE	16
TABLEAU 6 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS DES CONCENTRATIONS DE METAUX ET DU CALCIUM TOTAUX MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE (N = 11)	17
TABLEAU 7 : CONCENTRATIONS MOYENNES DE Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn TOTAL OBTENUES DANS LES SEDIMENTS DES DOMAINES D'INFLUENCE MARINE ET TERRIGENE COMPAREES AUX VALEURS GUIDES EN NOUVELLE-CALEDONIE	17
TABLEAU 8 : ÉVOLUTION DES RATIOS Ca/Fe MESURES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE	18
TABLEAU 9 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS TOTALES EN Ca, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES DES STATIONS SENTINELLES LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE	20
TABLEAU 10 : CONCENTRATIONS EN Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE ET LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS SELON LES PHASES GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE) ET LA PHASE BIODISPONIBLE	22
TABLEAU 11 : CONCENTRATIONS EN Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE POUR LA PHASE OXYDABLE ET MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS	25
TABLEAU 12 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS DE LA PHASE OXYDABLE DES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE (N = 11)	25
TABLEAU 13 : CONCENTRATIONS EN Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE POUR LA PHASE ACIDO-SOLUBLE ET MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS	26
TABLEAU 14 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS DE LA PHASE ACIDO-SOLUBLE DES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE (N = 11)	26
TABLEAU 15 : CONCENTRATIONS EN Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE POUR LA PHASE REDUCTIBLE ET MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS	27
TABLEAU 16 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS DE LA PHASE REDUCTIBLE DES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE (N = 11)	27
TABLEAU 17 : CONCENTRATIONS EN Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE POUR LA PHASE RESIDUELLE ET MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS	28
TABLEAU 18 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS POUR LES ELEMENTS EXTRAITS DE LA PHASE RESIDUELLE DES FRACTIONS FINES DES SEDIMENTS DE SURFACE (N = 11)	28
TABLEAU 19 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe, Mn ET Ni ASSOCIEES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE, TOTALE ET LABILE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES DE LA STATION SENTINELLE St03 LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI DES SEDIMENTS DE SURFACE	31
TABLEAU 20 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe, Mn ET Ni ASSOCIEES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE, TOTALE ET LABILE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES DE LA STATION SENTINELLE St06 LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI DES SEDIMENTS DE SURFACE	32
TABLEAU 21 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe, Mn ET Ni ASSOCIEES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE, TOTALE ET LABILE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES DE LA STATION SENTINELLE St15 LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI DES SEDIMENTS DE SURFACE	33
TABLEAU 22 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe, Mn ET Ni ASSOCIEES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE, TOTALE ET LABILE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES DE LA STATION SENTINELLE St16 LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI DES SEDIMENTS DE SURFACE	34

TABLEAU 23 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe, Mn ET Ni ASSOCIEES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE, TOTALE ET LABILE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELETIQUES DE LA STATION SENTINELLE St18 LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI DES SEDIMENTS DE SURFACE.	35
TABLEAU 24 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe, Mn ET Ni ASSOCIEES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE, TOTALE ET LABILE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELETIQUES DE LA STATION SENTINELLE St19 LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DU SUIVI DES SEDIMENTS DE SURFACE.	36

ANNEXES

ANNEXE 1	44
ANNEXE 2	46

ANNEXE 1

METHODOLOGIE

GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est réalisée sur les échantillons de fraction fine ($\emptyset < 41 \mu\text{m}$) par granulométrie laser (Malvern master Sizer 2000). La granulométrie laser est réalisée à l'Université de Nouvelle-Calédonie.

MINERALOGIE (DRX)

Les déterminations minéralogiques sont effectuées par diffraction de rayons X (DRX) sur les échantillons de fraction fine ($\emptyset < 41 \mu\text{m}$). Cette analyse a été confiée à l'Université de Nouvelle-Calédonie.

DOSAGE DE LA CONCENTRATION TOTALE DES METAUX

La concentration totale des éléments, contenue dans les échantillons, a été déterminée par l'addition des concentrations analysées lors des extractions séquentielles sélectives menées sur la fraction pélitique des sédiments (voir protocole « *dosage des métaux dans les phases géochimiques* »).

DOSAGE DES METAUX DANS LES PHASES GEOCHIMIQUES

Les étapes d'extractions séquentielles ont été conduites avec un protocole modifié de type [Tessier et al., 1979](#) et [Quevauvillier et al., 1997](#) comprenant 4 phases géochimiques. Cette méthode d'extraction est adaptée aux milieux carbonatés.

Pour chaque échantillon, 2 g de pélites ont été nécessaires pour extraire les métaux des 4 phases géochimiques qui sont :

- **La phase oxydable (Phase 1)** : Cette fraction représente les éléments liés à la matière organique et aux sulfures des sédiments. Leur extraction est conduite par un oxydant fort (H_2O_2) en milieu acide ;
- **La phase acido-soluble (Phase 2)** : C'est une fraction facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$) qui attaque en particulier la matrice carbonatée du sédiment. Elle contient également des éléments très faiblement liés aux autres phases géochimiques ;
- **Formes réductibles (Phase 3)** : Elles sont associées aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse principalement. Leur extraction s'opère avec un agent réducteur puissant ($\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$) en milieu faiblement acide ;
- **La phase résiduelle (Phase 4)** : Elle représente les éléments fortement liés aux constituants de la matière minérale tels que les silicates et aluminosilicates. L'analyse des métaux réfractaires a été conduite après attaque de la matrice géochimique par fusion alcaline, selon le protocole en vigueur à l'IRD. Brièvement, il s'agit de faire réagir du tétraborate de lithium et du sédiment à haute température (1100°C) puis, après refroidissement partiel, de dissoudre les billes d'amalgame formées dans une solution acide (HCl).

Tous les réactifs utilisés sont de marque Merck, qualité ProAnalysis. Les bêchers et ustensiles sont soit en verre, PEHD ou en Teflon®.

Après une mise en solution, les huit éléments suivants ont été analysés par ICP-OES : Ca, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn.

Après conversion des données en concentrations relatives, les limites de quantification (LQ en mg/kg MS) des métaux sont les suivantes :

Elément	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Phase 1, 2 et 3 (mg/kg ps)	10	0,250	0,500	0,250	2,50	0,250	0,500	1,25
Phase 4 (mg/kg ps)	20	10	20	10	-	10	10	200

TRAITEMENTS STATISTIQUES

L'usage des LQ permet de s'assurer du niveau de sensibilité des analyses mais a pour conséquence d'éliminer des données lors des traitements statistiques lorsque les métaux sont en très faibles concentrations. Avec des jeux de données peu denses, les concentrations moyennes sont alors artificiellement majorées. Dans cette étude, afin de se rapprocher de la réalité, les valeurs en dessous de la LQ sont majorées au seuil de limites respectives pour chaque élément.

ANNEXE 2

PARAMETRES GRANULOMETRIQUES ET MINERALOGIQUES

Distribution granulométrique des fractions pélitiques des sédiments de surface.

Zone	Station	% Classe de taille*				
		0,02 à 2,00 µm	2,0 à 20 µm	20 à 40 µm	40 à 63 µm	> 63 µm
Baie du Prony	St15	12	64	23	2	0
	St16	15	66	17	2	0
	St18	7	46	31	10	6
	St19	8	48	36	7	1
Canal de la Havannah	St02	NT	NT	NT	NT	NT
	St03	6	37	45	11	2
	St05	NT	NT	NT	NT	NT
	St06	6	48	37	8	1
	St07	6	48	38	7	0
	St09	NT	NT	NT	0	0
	St14	5	40	43	10	1
	St21	5	40	44	10	1
Île Ouen	St13	4	25	41	16	14
	St20	13	58	25	4	0

* : La somme des classes granulométriques peut différer de 100 % dû à l'arrondissement des valeurs ; ND : valeur non déterminée.

Composition minéralogique des fractions pélitiques des sédiments de surface.

Station	Composition minéralogiques (%)	Station	Composition minéralogiques (%)	Station	Composition minéralogiques (%)	Station	Composition minéralogiques (%)	
St03	Calcite-Mg	40	Calcite-Mg	43	Goethite	63,0	Calcite-Mg	27,0
	Aragonite	40	Aragonite	37	Serpentine	<13	Aragonite	30
	Goethite	9	Calcite-Ca	11,5	Gibbsite	10,0	Calcite-Ca	10,0
	Calcite-Ca	6,5	Kaolinites	<4,5	Calcite-Mg	4,0	Goethite	19,5
	Dolomite	<2	ST07	Goethite	2	ST15	Aragonite	5,0
	Feldspaths	<2	Hématite	<1	Hématite	<3,5	Serpentine	6
	Serpentine	<1	Halite	<1	Calcite-Ca	2,0	Gibbsite	5,0
	Hématite	<1	Feldspaths	<1	Gypse	<1	Quartz	<1
	Lithiophorite	<1	Quartz	<1	-	-	Halite	<1
	Quartz	<1	Calcite-Mg	28	Calcite-Mg	30	Aragonite	44
ST06	Halite	<1	Aragonite	20	Aragonite	22	Calcite-Mg	43
	Calcite-Mg	37	Serpentine	18	Goethite	12,5	Calcite-Ca	10,0
	Aragonite	28	Goethite	13	ST16	Gibbsite	Goethite	<2
	Goethite	26,5	Calcite-Ca	11	Calcite-Ca	11	Halite	<2
	Calcite-Ca	4,5	Gibbsite	9	Serpentine	11	Quartz	1
	Halite	<2	Pyrite	<1	Hématite	<1		
	Serpentine	<1	Quartz	<1	Calcite-Mg	36,5		
	Hématite	<1	Calcite-Mg	43	Aragonite	31		
	Lithiophorite	<1	Aragonite	40,5	Calcite-Ca	11		
	Quartz	<1	Calcite-Ca	6,5	ST19	Gibbsite		
ST14	Dolomite	<1	Goethite	6	Goethite	7		
	Feldspaths	<1	Quartz	<2	Serpentine	2		
			Halite	<2	Quartz	<2		
			Feldspaths	<1				